

学校编号：10384

分类号：

密级：

学 号：B200025023 UDC：

厦门大学理学博士学位论文

锂离子电池正极材料锂镍氧系列化合物的 合成、结构和性能研究

刘汉三

指导教师 杨勇 教授 厦门大学化学系申请学位级别 博 士 专业名称：物理化学论文提交日期 2003.11 论文答辩日期：2003.11学位授予单位 厦门大学

答辩委员会主席 _____

评阅人 杨裕生、林祖赓、周运鸿、夏永姚、张颖

二零零三年十一月



Synthesis, Structure and Performance of Li-Ni-M-O Compounds as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

*A dissertation submitted in fulfillment of the requirements for the
degree of doctor of Philosophy at Xiamen University, by*

Hansan LIU

Supervisor **Prof. Yong YANG**

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

Department of Chemistry, Xiamen University, P. R. China

November, 2003

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2003 年 11 月 05 日



目录

锂离子电池正极材料锂镍氧系列化合物的合成、结构和性能研究

Synthesis, Structure and Performance of Li-Ni-M-O Compounds as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

中文摘要	A-1
英文摘要	A-3
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.1.1 锂离子电池的发展历程	1
1.1.2 锂离子电池的工作原理	3
1.1.3 锂离子电池的电极材料和电解质	4
1.1.3a 锂离子电池的负极材料	5
1.1.3b 锂离子电池的电解质	8
1.1.3c 锂离子电池的正极材料	10
1.2 锂镍氧化物正极材料研究进展	14
1.2.1 晶体结构	14
1.2.2 合成技术	17
1.2.3 电化学特性	19
1.2.4 热稳定性	22
1.2.5 表面修饰	22
1.2.6 掺杂改性	23
1.2.6.1 锂镍钴复合氧化物	23
1.2.6.2 其它过渡金属离子掺杂	25
1.2.6.3 非过渡金属离子掺杂	26
1.2.6.4 非金属离子掺杂	26
1.2.6.5 多元离子掺杂	27
1.3 本文的研究目的及主要内容	28
参考文献	30

第二章 实验和仪器方法	36
2.1 电极材料的合成	36
2.2 电极材料物理化学性质的测定	38
2.2.1 结构的测定	38
2.2.2 组成的测定	39
2.2.3 形貌的测定	40
2.2.4 平均价态的测定	41
2.2.5 表面氧化状态的测定	42
2.2.6 表面生成物种的测定	42
2.3 电极材料电化学性能的测定	43
2.3.1 电极的制备	43
2.3.2 电池的组装	44
2.3.3 充放电测试	46
2.3.4 循环伏安测试	46
2.3.5 交流阻抗测试	47
2.4 电极材料热性能的测定	48
2.5 电极材料贮存性能的测定	49
2.6 Rietveld 结构精修方法及应用	50
参考文献	55
 第三章、溶胶凝胶合成方法的建立和优化	 56
3.1 引言	56
3.2 溶胶凝胶阶段	57
3.2.1 溶胶凝胶的形成机理	57
3.2.2 溶胶凝胶阶段的影响因素	58
3.3 干凝胶预烧阶段	60
3.3.1 柠檬酸盐聚合物的热分解机理	60
3.3.2 预烧温度控制程序的确定	61
3.4 高温烧结阶段	63
3.4.1 烧结气氛对合成的影响	63
3.4.2 锂盐过量对合成的影响	63
3.4.3 烧结温度和烧结时间对合成的影响	64
3.4.3.1 SEM 形貌观察	65
3.4.3.2 EDAX 组成测试	67
3.4.3.3 XRD 结构表征	67
3.4.3.4 Rietveld 方法结构精修	71
3.4.3.5 充放电性能测试	77

3.5 本章小结	80
参考文献	82
第四章 锂镍钴氧化物电极材料的结构和性能	83
4.1 引言	83
4.2 组成和价态	84
4.3 结构特征	86
4.3.1 XRD 表征	86
4.3.2 Rietveld 结构精修分析	87
4.4 电化学性能	90
4.4.1 首次充放电性能	90
4.4.2 循环稳定性	94
4.4.3 充放电过程中的结构相变	95
4.5 热稳定性	95
4.6 本章小结	97
参考文献	99
第五章、锂镍钴钛氧化物电极材料的结构和性能	102
5.1 引言	102
5.2 组成与形貌	103
5.2.1 碘量法平均价态测定	103
5.2.2 ICP-MS 组成测定	104
5.2.3 SEM 形貌表征	105
5.3 结构特征	107
5.3.1 XRD 晶体结构表征	107
5.3.2 XPS 离子氧化状态测定	108
5.3.3 Rietveld 结构精修分析	111
5.4 电化学性能	114
5.4.1 首次充放电性能	114
5.4.2 循环稳定性	118
5.5 热稳定性	119
5.6 钛掺杂作用机理的研究	121
5.6.1 电压-微分容量曲线	121
5.6.2 电化学 ex-situ XRD 结构表征	123
5.6.3 循环伏安实验	127
5.6.4 交流阻抗实验	129
5.6.5 阶梯充放电实验	131

5.6.6 TPD-MS 曲线	135
5.6.7 钛的掺杂作用机理	138
5.7 本章小结	141
参考文献	143
第六章、锂镍氧化物系列电极材料的贮存性能	145
6.1 引言	145
6.2 LiNiO ₂ 电极材料贮存期间的变化	146
6.2.1 贮存期间重量的变化	146
6.2.2 贮存期间形貌的变化	147
6.2.3 贮存期间物种的变化	149
6.2.4 贮存期间电化学性能的变化	151
6.3 LiNiO ₂ 电极材料与 H ₂ O、CO ₂ 的反应	153
6.3.1 LiNiO ₂ 电极材料与 H ₂ O 的反应	153
6.3.2 LiNiO ₂ 电极材料与 CO ₂ 的反应	156
6.4 LiNiO ₂ 电极材料贮存过程性能变质的机理	158
6.4.1 Rietveld 结构精修	158
6.4.2 XPS 表面氧化状态测试	160
6.4.3 TPD-MS 表面物种的确认	163
6.4.4 贮存过程性能变质的机理	166
6.5 掺杂改性对贮存性能的影响	168
6.6 本章小结	173
参考文献	175
第七章 论文总结和展望	176
攻读博士学位期间发表的文章	178
致谢	180



中文摘要

锂离子电池正极材料锂镍氧系列化合物的合成、结构和性能研究

锂镍氧系列电极材料是当前锂离子电池新一代正极材料的研究热点之一。本文采用多种结构分析、表面分析、热分析和电化学研究方法和实验手段,从合成方法、结构特征、电化学性能、热稳定性和贮存性能等多方面对锂镍氧系列电极材料进行了系统深入的研究,制备出性能良好的锂镍氧系列电极材料,解释了钛的掺杂对电极材料的作用机理,揭示了锂镍氧系列电极材料的贮存失效机理,并借鉴和发展了 Rietveld 结构精修方法和 TPD-MS 技术在锂离子电池电极材料研究中的应用。

通过对溶胶凝胶阶段、干凝胶预烧阶段和固相烧结阶段各种影响因素分析和优化,特别是对合成过程中的烧结温度和烧结时间的优化,本文建立了以柠檬酸为螯合剂的溶胶凝胶预处理固相合成锂镍氧系列电极材料的方法。采用优化后的合成条件,在锂盐过量 10%、氧气气氛中、725 °C 下烧结 24h 合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电极材料具有良好的层状结构特性和电化学性能,在 0.1C、3.0V-4.2V 条件下首次放电容量达到 181mAh/g,50 圈循环后容量保持率达到 83%。

本文系统研究了钴的掺杂对锂镍氧化物电极材料结构和性能的影响。钴的掺杂能够减小电极材料的非计量比程度,增强电极材料的层状结构特征,抑制电极材料充放电过程中的结构相变,提高脱锂状态下电极材料的结构稳定性,从而减小充放电过程中的容量损失,提高充放电过程的循环稳定性,同时改善电极材料在脱锂状态下的热稳定性。综合考虑容量和成本因素, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

电极材料是最具有实用化前景的锂镍钴氧化物电极材料，但其热稳定性和充放电循环稳定性仍然需要进一步改善和提高。

本文为此合成了 $\text{LiNi}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 系列电极材料，系统深入地考察和研究了钛的掺杂对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电极材料结构和性能的影响，以及钛的掺杂对电极材料的作用机理。钛的掺杂能够在损失部分容量的情况下，改善和提高 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电极材料的充放电循环性能和热稳定性。掺钛后，电极材料的离子分布形式发生变化，引起材料结构中的化学键产生变化，电极材料充放电过程中的结构相变得到有效抑制，结构变化相应减小，电极材料在高电位下的界面反应活性也减弱，从而减小了由结构变化和界面反应引起的容量损失，改善了电极材料的充放电循环性能。同时，钛的掺杂增强了电极材料在脱锂状态下的结构稳定性，抑制了电极材料自身热分解反应的发生，阻止了氧气和热量的释放，减少或延迟了电解液的分解或燃烧反应，从而提高了电极材料的热稳定性。掺钛电极材料的研究表明，电极材料的结构与性能有着密切关系，如何在保持高容量条件下提高结构稳定性，是锂镍氧系列电极材料研究的核心问题。

本文还深入研究了锂镍氧系列电极材料的贮存性能问题，首次提出了锂镍氧系列电极材料贮存期间性能变质的反应机理。 LiNiO_2 电极材料在空气中贮存后表面生成 Li_2CO_3 、吸附 H_2O 和 CO_2 ，同时电化学性能下降。 LiNiO_2 电极材料中自发的 $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 还原过程被认为是其贮存期间性能变质的产生根源，与之相对应的氧负离子生成活性氧物种则是电极材料表面形成 Li_2CO_3 及其它吸附物种的直接原因，而空气中的 CO_2 和 H_2O 促进了整个氧化还原反应的进行。长期贮存的 LiNiO_2 电极材料将在表面形成一层包含 Li_2CO_3 、 H_2O 、 CO_2 以及残余活性氧物种 O_2^- 在内的覆盖层，以及在近表面层生成一层类似 NiO 的立方岩盐结构钝化层，从而导致其电化学性能下降。阻止 $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 的转化和隔绝电极材料与 CO_2 、 H_2O 的接触，是改善 LiNiO_2 电极材料贮存性能的两条主要途径。掺杂改性可以在有限程度上改善电极材料的贮存性能，但在隔绝 CO_2 和

H₂O 的环境中保存电极材料可能是目前最现实可行的办法。

此外，在本文的研究过程中，大量采用 Rietveld 结构精修方法进行详细的结构分析，发掘和延展了粉末 XRD 技术在固体电极材料研究中的潜能和作用，并首次采用 TPD-MS 技术研究电极材料脱锂状态下的热分解反应，弥补了 DSC 技术不能完全确立热反应机理的缺点，为电极材料热稳定性研究提供了一种新的有力工具。

关键词：锂镍氧化物；掺钴；掺钛；溶胶凝胶合成方法；充放电性能；热稳定性；贮存性能；Rietveld 结构精修方法；TPD-MS 技术；掺杂机理；正极材料；锂离子电池



Abstract

Synthesis, Structure and Performance of Li-Ni-M-O Compounds as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

LiNiO₂-based compounds are promising candidates of cathode materials for lithium ion batteries. A study on the synthesis, structure and performance of LiNiO₂-based compounds as cathode materials for lithium ion batteries was carried out systemically and in detail in this dissertation.

As the first step of this study, a sol-gel method using citric acid as a chelating agent was developed. The reaction conditions in sol-gel process, pre-calcination process and calcination process, especially sintering temperature and sintering time in calcinations process, were analyzed and optimized carefully. LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode material, which was synthesized with 10% excess lithium under 800 ml/min oxygen flow and 725 °C for 24 hours, shows a high initial discharge capacity of 181mAh/g at 0.1C current between 3.0V and 4.2V, and good capacity retention of 83% after 50 cycles.

After that, a series of Co-doped LiNiO₂ compounds was synthesized using the optimized sol-gel method. The effects of Co-doping on the structure and performance of LiNiO₂ cathode material were investigated systemically. The results show that cationic displacement is decreased in Co-doped materials. The phase transitions of LiNiO₂ during cycling are suppressed by Co doping. The structural stability of delithiated cathode materials is also increased after Co doping. Therefore, Co-doped materials show improved cycling performance and thermal stability.

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ compound is thought the most promising candidate of cathode material for lithium ion batteries, although its thermal stability and cycling performance still need to further improve.

As an improved way, Ti-doped $\text{LiNi}_{0.8-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials were synthesized. The effects of Ti doping on the structural, electrochemical and thermal properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material were studied systemically and in detail. Improved cycling performance and enhanced thermal stability are observed for Ti-doped cathode materials. These positive effects are attributed to the changes of cationic distribution and chemical bonds in the structure of Ti-doped materials. A significant suppression of phase transitions and lattice changes during cycling is occurred for Ti-doped materials, and a decrease of interface reaction activity between the cathode and electrolyte is also demonstrated for Ti-doped cathodes. As a result, the capacity losses, which are originated from structural changes and interface reactions during cycling, decrease and thereby cycling life increases for Ti-doped materials. Meanwhile, the structural stability of delithiated cathode materials is also improved by Ti doping. It results in the suppression of thermal decomposition reaction of delithiated cathode material, which will produce heat and oxygen gas as the fuse of electrolyte decomposition and combustion reaction. Hence, thermal stability of delithiated cathode material is also enhanced by Ti doping.

Storage performance of LiNiO_2 -based materials was also investigated in depth in this dissertation. A deterioration mechanism of LiNiO_2 during storage was proposed at the first time. LiNiO_2 shows a distinct deterioration after storage in air for a period of time. Li_2CO_3 is observed on the surface of stored materials, accompanied with the adsorption of H_2O and CO_2 . The spontaneous reduction of Ni^{3+} to Ni^{2+} is considered to the actual origin of chemical instability of LiNiO_2

during storage. The corresponding oxidization of lattice oxygen O^{2-} to active oxygen species (O^{\cdot} , O_2^{\cdot}) is thought to be the direct cause of formation of Li_2CO_3 and adsorption of H_2O and CO_2 on the surface of stored materials. After storage for a long time, a layer of Li_2CO_3 and absorbed species (H_2O , CO_2 and O_2^{\cdot}) will appear on the surface, and a thin NiO-like layer will be formed on the near surface of $LiNiO_2$ material. The two layers result in the degradation of $LiNiO_2$ cathode material. Therefore, preventing the reduction of Ni^{3+} to Ni^{2+} and isolating the material with H_2O and CO_2 are two ways to improve the storage performance of $LiNiO_2$ material. The study indicates that Co and Ti doping only improve slightly the storage performance of $LiNiO_2$ -based materials, and keeping in inert gas is maybe a practical way to store $LiNiO_2$ -based materials.

In this study, Rietveld method was used to refine XRD patterns and extract the structure information, which exert the ability and extend the application of XRD technique in the field of solid-state electrode materials. TPD-MS technique was applied to study the thermal decomposition mechanism for the first time, which is demonstrated a new and useful tool for the study of electrode materials for lithium ion batteries.

✦ Key words: lithium nickel oxide; Co-doped; Ti-doped; sol-gel method; cycle performance; thermal stability; storage performance; Rietveld refinement; TPD-MS; doping mechanism; cathode materials; lithium ion batteries



第一章

绪 论

▶▶▶ 锂离子电池是目前综合性能最好的二次电池体系。新能源的开发和利用、环保意识的增强和电子信息技术的迅速发展,是推动锂离子电池向着比能量更高、价格更便宜、安全性更好的目标不断发展的三大动力。本章简要介绍了锂离子电池的发展历程、优特点、工作原理以及锂离子电池正负极材料和电解液的基本概况,重点阐述了锂离子电池锂镍氧化物系列正极材料的结构、性能及其发展状况。最后说明了进行本论文工作的出发点、原始设想和主要内容。

1.1 锂离子电池简介

1.1.1 锂离子电池的发展历程

能源危机和环境污染是当前人类社会所面临的两大难题。开发新的、无污染、可再生的能源(如核能、氢能、太阳能、水能、风能、潮汐能、地热能等)以及合理有效的利用这些新能源是一项关系到人类社会可持续发展前途的重大任务。电池,尤其是二次电池,作为一种可以实现化学能和电能相互转化的器件,是合理有效地利用能源的重要媒介。在以电能为重要能源形式的现代社会里,电池起到不可替代的重要作用。特别是在 IT 产业迅速发展,电子产品日新月异的今天,电池更是深入到千家万户,成为人们日常生活不可缺少的一部分。

自从 1796 年意大利人 Volta 发明伏打电堆(Volta's piles)以来,电池的发展

已经经历了 200 多年的历史，从普通锌锰干电池发展到无汞碱性锌锰电池，从一次电池发展到可以重复使用的二次电池，从铅酸蓄电池发展到镍镉电池、镍-金属氢化物电池、锂离子电池。在种类繁多的二次电池中，锂离子电池具有以下突出的优良特性^[1,2]：(1) 工作电压高：商品锂离子电池的工作电压为 3.6V，是 Ni-Cd、Ni-MH 电池的三倍；(2) 比能量大：锂离子电池的比能量已经达到 180Wh/kg，是 Ni-Cd 电池的 3 倍，Ni-MH 电池的 1.5 倍；(3) 循环寿命长：通常具有大于 1000 次的循环寿命，在低放电深度下可以达到几次，超过其它二次电池；(4) 无记忆效应；(5) 具有快速充电能力；(6) 自放电率小，月自放电率为 2~3%；(7) 具有多种安全保护措施；(8) 密封良好，无泄漏现象。图 1-1 是几种二次电池的体积比能量和重量比能量比较^[3]。由此可见，锂离子电池是目前综合性能最好的二次电池体系。

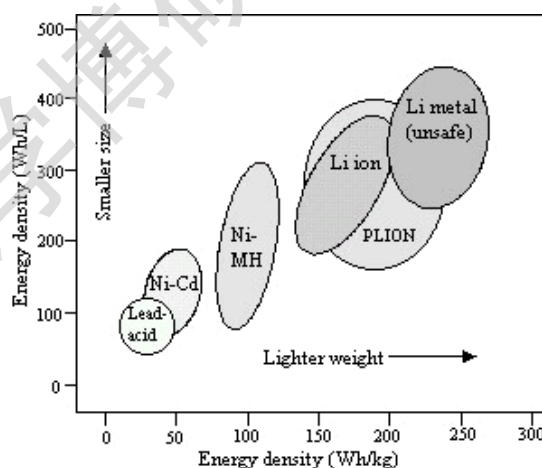


Fig. 1.1 Comparison of the different secondary battery technologies in terms of volumetric and gravimetric energy density

锂离子电池是在锂金属二次电池的基础上发展起来的新型二次电池。最初，基于金属锂是自然界中电极电位最低（-3.04V vs. 标准氢电极）的元素，且最轻的金属元素，设计以锂金属为电极的储能电池将获得较高的比能量，

20 世纪 70 年代锂金属一次电池的成功应用, 引发并推进了锂金属二次电池的研制^[4]。1972 年, Exxon 公司首先推出了以金属锂为负极, Ti_2S 为正极的锂金属二次电池^[5]。然而, 由于锂在充放电过程中会在电极表面不均匀沉积, 形成枝晶, 导致严重的安全问题, 这种锂金属二次电池最终没有实现商品化。此后, 围绕如何解决锂二次电池安全性问题进行了长期不懈的研究。直到 20 世纪 80 年代末 90 年代初, 才提出以两种不同嵌入化合物为电极的“摇椅式”电池概念, 并且发现过渡金属氧化物和碳材料可以作为可逆的锂离子嵌入脱出材料^[6-9]。最后, 经过 20 多年的发展, 终于由日本 Sony 公司在 1990 年研制出采用石墨结构的碳材料代替金属锂作为负极, 以 $LiCoO_2$ 为正极的第一个商品锂离子电池^[10]。由于采用碳作负极材料, 这种电池避免了使用活泼的金属锂, 防止了枝晶的形成, 安全性大大提高, 同时, 碳材料还具有廉价、无毒、无害, 而且锂离子的嵌入脱出过程可逆性好的优点。虽然碳材料的电极电位比锂金属低 0.5V, 但由于采用具有高电极电位的 $LiCoO_2$ 作正极材料, 电池放电电压平台高达 3.6V, 同时, 比能量高达 78Wh/kg 和 192Wh/l, 循环寿命长达 1200 次, 月自放电率仅为 12%。因此, 锂离子电池一出世, 就引起全世界的极大关注, 在短短几年的时间里就实现了大规模的商品化生产。特别是在移动电话、笔记本电脑等便携式电子产品迅速发展的推动下, 近几年来锂离子电池得到极大的发展, 其产品总量持续快速增长, 市场份额不断增加, 销售总额已达 Ni-Cd、Ni-MH 电池的总和。面对电子产品的巨大需求和电动汽车电池等工业大电池潜在的巨大市场, 进一步提高电池比能量、降低成本和改善安全性成为今后锂离子电池研究和发展的方向。目前, 锂离子电池已经成为世界各国竞相研制和开发的高科技产品, 研制和开发高比能量、价格便宜、安全可靠的新一代锂离子电池是化学电源研究领域的焦点之一。

1.1.2 锂离子电池的工作原理

锂离子是除质子之外最小的阳离子, 在具有一定空间结构的材料中可以可

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库